



DE 43 38 265 C 1

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 43 38 265 C 1

⑳ Aktenzeichen: P 43 38 265.7-45  
㉔ Anmeldetag: 10. 11. 93  
㉕ Offenlegungstag: —  
㉖ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 8. 12. 94

㉗ Int. Cl. 5:  
B 05 D 7/16  
B 05 D 1/36  
B 41 M 5/26  
C 09 D 201/06  
C 09 D 7/12  
C 09 D 5/28  
// (C09D 201/06,  
161:20,175:04) (C09D  
201/06,133:00,  
163:00,167:00,  
175:04) C09D 17/00,  
D06P 5/13

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉚ Patentinhaber:  
Herberts GmbH, 42285 Wuppertal, DE  
  
㉛ Vertreter:  
Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C., Dipl.-Ing.;  
Hrabal, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Leifert, E.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 40593  
Düsseldorf

㉜ Erfinder:  
Kaßecker, Rolf-Rüdiger, 42477 Radevormwald, DE;  
Renner, Otto, 53545 Linz, DE

㉝ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	38 41 541 A1
DE	30 33 586 A1
DE	29 40 370 A1
FR	25 20 372
GB	20 64 562 A
EP	3 58 221 A2
EP	3 31 266 A1
EP	2 19 868 A1
EP	83 139 A1

㉞ Verfahren zur Beschichtung im Coil Coating Verfahren unter Verwendung von Überzugsmitteln auf der Basis organischer Lösemittel

㉟ Verfahren zur Beschichtung bandförmiger Substrate im Coil Coating Verfahren durch Auftrag eines Überzugsmittels auf der Basis organischer Lösemittel, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Überzugsmittel verwendet, das enthält:  
10 bis 55 Gew.-% eines oder mehrerer hydroxyfunktioneller Bindemittel, mit einem Zahlenmittel der Molmasse von 1000 bis 100000 und einer Hydroxylzahl von 20 bis 200,  
1 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzer auf der Basis von Aminoplastharzen und/oder blockierten Polyisocyanaten,  
1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer hochvernetzter Polymerpulver auf der Basis von einem oder mehreren olefinisch ungesättigten Monomeren oder vernetzter Polyesterpulver, mit Teilchengrößen von 0,1 bis 100 µm und einer Glasübergangstemperatur, die über der Zersetzungstemperatur der Polymerpulver liegt, einen Vernetzungsgrad von 5 bis 50% und einer Quellung von weniger als 30 Gew.-% Gewichtszunahme, gemessen bei Temperaturen bis zu 50°C nach 24 Stunden in Xylol oder Butylacetat, sowie  
0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Pigmente und/oder Füllstoffe,  
sowie Lösungsmittel und lackübliche Additive, wobei sich die vorstehend angegebenen Gewichtsprozent auf 100 Gew.-% addieren. Die erhaltenen Überzüge können gut im Transferdruckverfahren bedruckt werden.

DE 43 38 265 C 1

Die Erfindung betrifft die Beschichtung bandförmiger Substrate im Coil Coating Verfahren mit Überzugsmitteln auf Lösemittelbasis, die hochvernetzte Polymerpulver enthalten. Durch den Einsatz der Pulver werden besondere Effekte erzielt.

Vernetzte Acrylatmikroteilchen werden in der Literatur beschrieben. Es werden beispielsweise Copolymerisate von Vinylmonomeren hergestellt, die bestimmte weitere Monomere enthalten müssen. Beispielsweise werden in der FR-A 25 20 372 Mikrogele hergestellt, die amphotere Gruppen, z. B. Aminogruppen und gleichzeitig Carboxylgruppen, enthalten. Mit diesen speziellen vernetzten Mikrogele können Überzugsmittel für die Automobillackierung hergestellt werden.

In der EP-A-0 331 266 werden Überzugsmittel für die Automobillackierung auf der Basis organischer Lösemittel, filmbildender Harze und Vernetzungsmittel beschrieben, die polymere Mikroteilchen enthalten. Die polymeren Mikroteilchen sind Acrylat(co)polymere, die von einem amphiphilen Schutzkolloid umhüllt in gelöster Form vorliegen. Ihr Vernetzungsgrad liegt unter 3%.

Es sind auch vernetzte Polymermikroteilchen bekannt, die bestimmten Anforderungen in der Glasübergangstemperatur genügen müssen. In der EP-A-0 358 221 werden vernetzte Acrylatpolymermikroteilchen beschrieben, die eine Glasübergangstemperatur  $< 10^{\circ}\text{C}$  aufweisen. Überzugsmittel, die diese Polymermikroteilchen enthalten, zeigen beim Einbrennen durch die erhöhte Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur eine Erweichung und verfließen, und geben dadurch Anlaß zu einer besonders glatten Oberfläche.

In der GB-A-2 064 562 werden vernetzte Polymermikroteilchen beschrieben, die bei der Herstellung oberhalb der Glasübergangstemperatur der Teilchen umgesetzt werden müssen. Diese vernetzten Dispersionsteilchen werden dann einem weiteren Polymerisationsschritt unterworfen, der ein nicht vernetztes Polymeres auf dem vernetzten Kern bildet. Diese speziellen Teilchen dienen als Rheologieadditiv in Lacken.

In der DE-A-38 41 541 werden pigmentierte wäßrige Überzugsmittel beschrieben, die vernetzte Polymermikroteilchen enthalten. Es handelt sich dabei um wäßrige Überzugsmittel, wobei die Polymermikroteilchen durch Emulsionspolymerisation hergestellt werden und funktionelle Monomere enthalten.

In der EP-A-0 219 868 werden Überzugsmittel beschrieben, die quellbare Mikroteilchen enthalten. Diese Mikroteilchen sind vernetzte Polymere auf Basis von Styrol und/oder Alkyl(meth)acrylaten. Sie weisen einen vernetzten Kern auf, während die äußere Schicht der Polymermikroteilchen mit Seitenketten modifiziert wird. Diese Seitenketten führen zu einer besseren Quellung der Polymermikroteilchen in den Lösemitteln des Überzugsmittels.

In der DE-A-30 33 586 werden organische Lösemittel enthaltende Überzugsmittel beschrieben auf Basis von OH-funktionellen Bindemitteln und geblockten Polyisocyanaten als Vernetzer, die als nicht lösliches Polymerpulver Polyamid enthalten. Die Menge wird zwischen 10 und 30 Gew.-% angegeben. In der EP-A-0 083 139 werden Überzugsmittel beschrieben, die 10 bis 80 Gew.-% eines Pulvers auf Basis von Polyamid, sowie OH-haltige Polymere und Aminoplastvernetzer enthalten, wobei die Polyamidpulver einen Erweichungspunkt zwischen

110 und  $230^{\circ}\text{C}$  aufweisen. Die Vernetzung geschieht bei Temperaturen zwischen 200 und  $280^{\circ}\text{C}$ . Überzugsmittel auf Basis von Polyamidpulvern sind keine vernetzten Polymerpulver. Sie weisen einen Erweichungspunkt auf und geben deshalb beim Einbrennen der Überzugsmaterialien Anlaß zu einer besonders glatten Oberfläche.

Aufgabe der Erfindung ist es ein Verfahren zur Coil Coating Beschichtung von bandförmigen Substraten, beispielsweise Metallblechen, bereitzustellen, das zu Überzügen führt, die hart, glatt oder strukturiert sind und eine gute Stabilität gegen Witterung und mechanische abrasive Kräfte aufweisen. Die Überzüge sollen außerdem durch ein Transferdruckverfahren gut bedruckt werden können und dann besonders interessante Oberflächen ergeben.

Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe durch das einen Gegenstand der Erfindung darstellende Verfahren zur Beschichtung bandförmiger Substrate im Coil Coating Verfahren durch Auftrag eines Überzugsmittels auf der Basis organischer Lösemittel gelöst werden kann, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Überzugsmittel verwendet, das enthält:

10 bis 55 Gew.-% eines oder mehrerer hydroxyfunktionaler Bindemittel, mit einem Zahlenmittel der Molmasse von 1000 bis 100 000 und einer Hydroxylzahl von 20 bis 200,

1 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzer auf der Basis von Aminoplastharzen und/oder blockierten Polyisocyanaten,

1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer hochvernetzter Polymerpulver auf der Basis von einem oder mehreren olefinisch ungesättigten Monomeren oder vernetzter Polyesterpulver, mit Teilchengrößen von 0,1 bis 100  $\mu\text{m}$ , einer Glasübergangstemperatur, die über der Zersetzungstemperatur der Polymerpulver liegt, einem Vernetzungsgrad von 5 bis 50% und einer Quellung von weniger als 30 Gew.-% Gewichtszunahme, gemessen bei Temperaturen bis zu  $50^{\circ}\text{C}$  nach 24 Stunden in Xylol oder Butylacetat, sowie

0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Pigmente und/oder Füllstoffe, sowie Lösungsmittel und lackübliche Additive.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren vernetzten Polymerpulver enthalten insbesondere "harte" Monomere, insbesondere auf Basis von Styrol, (Meth)acrylaten oder aromatischen Estern als Bausteine. Dabei können gegebenenfalls auch weitere Comonomere enthalten sein.

Die erfindungsgemäß verwendbaren hydroxyfunktionalen Bindemittel sind OH-haltige Polymere, die im Prinzip bekannt sind. Es sind Harze auf der Basis von Polyacrylaten, Epoxidharzen, Polyesterharzen und/oder Polyurethanharzen. Sie weisen ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1000–100 000, bevorzugt 2000–20 000 auf und besitzen eine OH-Zahl von 20–200. Die Funktionalität der Polymere soll im Mittel über 1,8 liegen. Die Bindemittel sind nicht vernetzt und sind in organischen Lösemitteln löslich. Besonders geeignet sind Bindemittel auf Basis von Acrylatharzen und Polyestern. Diese weisen eine erhöhte Witterungsstabilität auf. Bindemittel solcher Art sind z. B. in *Polymers Paint Colour Journal*, Vol. 179, Dec. 1989, S. 4251, oder auch in der DE-A-29 40 370 oder der DE-A-28 06 497 beschrieben.

Bindemittel dieser Art sind beispielsweise OH-funktionelle Polyester. Diese sind beispielsweise erhältlich aus einer Carbonsäurekomponente, wie aliphatische Dicarbonsäuren, z. B. Adipinsäure, Sebazinsäure, Dodek-

ansäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Dimer-Fettsäure und/oder aromatische Dicarbonsäuren, wie z. B. Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure. Die Säuren können einzeln oder als Gemische verwendet werden. Als Polyhydroxylkomponente zur Bildung der Polyesterharze sind im Prinzip alle Diole geeignet, insbesondere aliphatische Diole, wie z. B. Diethylenglykol, 1,6-Hexandiol oder 1,2-Propylenglykol, einzeln oder als Gemisch. Ebenso ist es möglich, geringe Anteile von Triolen einzusetzen. Man erhält dann verzweigte Produkte. Diese sollen jedoch keine Gele bilden. Solche Polyester weisen z. B. ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1000 bis 25 000, bevorzugt von 2000 bis 15 000 auf.

Beispiele für als Bindemittelkomponente einsetzbare hydroxyfunktionelle Acrylatharze sind insbesondere Poly(meth)acrylatharze mit einer zahlenmittleren Molmasse von 5000 bis 100 000, bevorzugt von 5000 bis 20 000.

Derartige Acrylatharze können mit Hilfe radikalischer Katalysatoren in organischen Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen 50 und 160°C hergestellt werden. Dabei können geeignete Additive, wie Stabilisatoren, Kettenüberträger, Kettenabbrecher gegebenenfalls vorhanden sein. Es können die üblichen ungesättigten Monomeren verwendet werden, die durch radikalische Polymerisation umsetzbar sind. Beispiele hierfür sind Acrylsäuren, Methacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure sowie insbesondere deren Ester oder Amide. Gegebenenfalls können auch andere copolymerisierbare Monomere, wie z. B. Styrol, Monovinylether eingesetzt werden. Ebenso ist es möglich Monomere einzusetzen, die reaktive funktionelle Gruppen, wie z. B. OH-Gruppen, aufweisen.

In den Überzugsmitteln sind Vernetzer enthalten. Diese Vernetzer können z. B. auf Basis von üblichen Aminoplastharzen oder von üblichen blockierten Isocyanaten ausgewählt werden. Vernetzungsmittel auf Basis von Aminoplastharzen sind bekannt. Sie sind beispielsweise in Houben Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Band 14/2, Seite 319 ff. beschrieben. Es handelt sich dabei insbesondere um Melaminharze, Harnstoffharze, Dicyandiamidharze, Benzoguanaminharze. Diese können teilweise oder ganz mit C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkoholen umgesetzt werden. Über die Auswahl der Alkohole ist die Reaktivität zu beeinflussen. Als Isocyanatvernetzer sind die üblichen als Lackpolyisocyanate bekannten Di- oder Polyisocyanate verwendbar. Es handelt sich dabei um aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Di- oder Polyisocyanate. Diese können gegebenenfalls über niedermolekulare Polyole zu Polyisocyanaten umgesetzt werden. Ebenso ist es möglich, über Biuret- oder Allophanatgruppen eine Oligomerisierung der monomeren Diisocyanate zu erzielen. Die reaktiven Isocyanatgruppen können mit bekannten Blockierungsmitteln, wie niedermolekularen Alkoholen, niedermolekularen Aminoalkoholen, Oximen, Lactamen oder Acetessigesterderivaten umgesetzt werden. Methoden zur Herstellung der blockierten Isocyanate sind bekannt. Es entstehen dann Einkomponenten-Systeme. Werden die Polyisocyanate nicht verkappt, können Zweikomponenten-Systeme erhalten werden.

Das Überzugsmittel enthält organische Lösemittel. Es handelt sich beispielsweise um aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol; Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat, Methylglykolacetat, Ethylglykolacetat, Methoxypropylacetat; Ether, wie Tetrahydrofuran, Dioxan; vollveretherte Mono- oder Diglykole wie Diethy-

lenglykol oder Dipropylenglykoldimethylether; Ketone, wie Methylethylketon und aromatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von z. B. 150—230°C. Die Lösemittel werden so ausgewählt, daß eine Quellung der Polymerpulver nicht erfolgt.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Polymerpulver sind beispielsweise radikalisch polymerisierte vernetzte Polymere auf Basis von ethylenisch ungesättigten Monomeren. Diese Polymere sind im Prinzip bekannt. Es handelt sich insbesondere um Polymere auf Basis von (Meth)acrylaten, die als nicht vernetztes Homopolymer eine Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) von über 50°C aufweisen.

Als (Meth)acrylate können beispielsweise C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkylester der (Meth)acrylsäure eingesetzt werden, sowie gegebenenfalls alkylsubstituierte (Meth)acrylate, z. B. Ethylacrylat, Methylmethacrylat oder Ethylmethacrylat. Es können Homopolymere hergestellt werden oder Copolymere mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren. Beispiele dafür sind Styrol, Vinyltoluol, Acrylnitril oder gegebenenfalls alkylsubstituierte Acrylamide. Es ist günstig, Anteile von difunktionellen Monomeren einzupolymerisieren. Beispiele für solche Monomere sind Ethylenglykoldimethacrylat, Butandiol dimethacrylat oder Divinylbenzol. Über die Menge der polyfunktionellen Monomere kann der Vernetzungsgrad der Polymermikroteilchen eingestellt werden. Gegebenenfalls ist es möglich, copolymerisierbare Monomere einzusetzen, die noch zusätzliche funktionelle Gruppen tragen. Beispiele für solche Gruppen sind Carboxylgruppen, OH-Gruppen, Aminogruppen, Amidgruppen oder Epoxidgruppen. Die entstehenden Polymerpulver weisen dann reaktive Gruppen auf, die gegebenenfalls mit dem Lackbindemittel chemisch reagieren können. Die gegebenenfalls vorhandenen funktionellen Gruppen sind nur in untergeordneter Menge vorhanden, beispielsweise in einem Anteil von bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamten Monomeren.

Weitere geeignete Polymerpulver sind solche aus ungesättigten estergruppenfreien Monomeren, die als Homopolymer eine Glasübergangstemperatur über 50°C aufweisen. Beispiele für solche Polymere sind vernetzte Polystyrolteilchen, die durch Polymerisation von Styrol mit mehrfunktionellen Monomeren, wie Diphenylbenzol, erhalten werden können. Gegebenenfalls können weitere Comonomere einpolymerisiert werden. Es handelt sich dabei um die bekannten mit Styrol copolymerisierbaren ungesättigten Monomeren.

Ebenfalls können hochmolekulare vernetzte Polymerpulver auf Basis von Polyestern eingesetzt werden. Bei den dabei geeigneten Polyestern handelt es sich um vernetzte Polymere, das heißt es werden Anteile von Polycarbonsäuren und/oder Polyolen bei der Synthese eingesetzt. Geeignete Monomere dafür sind z. B. Trimethylolpropan, Neopentylalkohol, Trimellithsäure, Pyromellithsäure oder ihre Anhydride, sowie andere polyfunktionelle Oligomere. Weiterhin besonders geeignet sind "harte" difunktionelle Monomere, wie insbesondere aromatische Diole oder aromatische Dicarbonsäuren. Gegebenenfalls können die Polymerpulver auf Basis von Polyestern noch funktionelle Gruppen, wie COOH- oder OH-Gruppen aufweisen. Methoden zur Herstellung von vernetzten Polyestern sind in der Literatur bekannt.

Besonders gut geeignet für die für das erfindungsgemäße Verfahren verwendbaren Überzugsmittel sind Polymerpulver auf der Basis von radikalisch polymerisierbaren Monomeren, insbesondere Styrol oder

(Meth)acrylate.

Über besonders funktionalisierte Monomere können besondere Eigenschaften erzielt werden. So ist es beispielsweise möglich, durch Einsatz von fluorhaltigen Monomeren chemisch besonders stabile Pulver zu erhalten, die ebenfalls chemisch besonders widerstandsfähige Überzüge ergeben.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Polymerpulver sind so hoch vernetzt, daß sie keine Glasübergangstemperatur mehr aufweisen. Sie sollen bei dem Vernetzungsprozeß nicht erweichen. Der Vernetzungsgrad liegt bei 5% bis zu 50%. Bei erhöhter Temperatur zersetzen sie sich ohne zu schmelzen. Durch den hohen Vernetzungsgrad sind die Polymerpulver nur gering anquellbar. Bei Temperaturen bis zu 50°C zeigen die Pulver nach 24 Stunden Rühren in Xylol oder Butylacetat weniger als 30 Gew.-% Quellung gemessen über die Gewichtszunahme.

Die erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Polymerpulver können in Lösungspolymerisation oder in Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Nach der Herstellung wird das Lösemittel abgedampft und man erhält die feinen Polymerpulver. Diese Polymerpulver haben den Vorteil, daß die Teilchen im wesentlichen kugelförmig sind und nur eine enge Korngrößenverteilung aufweisen.

Die Polymerpulver können farblos sein oder sie werden bei der Herstellung eingefärbt. Als Farbstoffe kommen solche Farbstoffe in Betracht, die unter Lagerbedingung des Überzugsmittels bzw. nach Applikation des Überzugsmittels nicht migrieren. Beispielsweise können sie über ionische Gruppen in die Polymermikroteilchen eingebettet sein. Ebenso ist es möglich, daß sie gegebenenfalls über funktionelle Gruppen chemisch gebunden werden. Gegebenenfalls können auch Pigmente bei der Herstellung von farbigen vernetzten Polymermikroteilchen anwesend sein und werden dann in die Polymermikroteilchen eingebaut.

Das Überzugsmittel enthält 10–55 Gew.-%, bevorzugt 15–40 Gew.-% filmbildende Bindemittel, bevorzugt auf Basis von Polyesterharzen sowie 1–20 Gew.-%, bevorzugt 2–15 Gew.-% Vernetzer. Der Anteil an Vernetzer wird so gewählt, daß eine ausreichende Vernetzung des Überzugsmittels beim Einbrennen erzielt wird. Weiterhin enthält das Überzugsmittel 1–50 Gew.-% Polymerpulver, bezogen auf den Festkörper des Überzugsmittels. Gegebenenfalls können weitere Pigmente oder Füllstoffe vorhanden sein. Diese werden beispielsweise bei der Herstellung nach bekannten Verfahren in Anteilen der filmbildenden Bindemittel dispergiert. Der Anteil der Pigmente kann 0 bis 50 Gew.-%, z. B. 0,5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die filmbildenden Harze, betragen, bevorzugt 5 bis 45 Gew.-%. Weiterhin enthält das erfindungsgemäße Überzugsmittel organische Lösemittel. Der Anteil der organischen Lösemittel soll möglichst gering sein. Er beträgt im allgemeinen zwischen 10 und 55 Gew.-%.

Weiterhin kann das Überzugsmittel lackübliche Additive enthalten. Beispiele dafür sind Katalysatoren, Verlaufsmittel, Netzmittel, haftverbessernde Substanzen, sowie UV-Stabilisatoren. Je nach Anwendungszweck können die Additive bis zu 5 Gew.-% eingesetzt werden.

Die vorstehend beschriebenen Überzugsmittel werden erfindungsgemäß im Coil Coating Verfahren zur Beschichtung bandförmiger Substrate eingesetzt. Beim Coil Coating Verfahren wird ein zu beschichtendes Substrat von einem Wickel über die Beschichtungseinrich-

tung, die beispielsweise durch Auftrag mit Walzen oder Rollen arbeitet, und eine Härtungseinrichtung, die einen Einbrennofen, geführt und anschließend erneut aufgewickelt. Als Substrate sind verschiedenste Substrate, beispielsweise Metall- oder Kunststoffsubstrate geeignet. Erfindungsgemäß wird das bevorzugt durch Walzen aufgetragene Überzugsmittel nach der Applikation bei erhöhter Temperatur eingebrannt. Dabei tritt eine Vernetzung der Bindemittel ein. Die im Überzugsmittel vorhandenen Polymermikroteilchen werden fest in das Überzugsmittel eingebaut. Enthalten die Polymermikroteilchen noch reaktive funktionelle Gruppen, z. B. OH-Gruppen, können diese gegebenenfalls mit dem Vernetzungsmittel reagieren. Das führt zu einer besonders guten Haftung der Polymermikroteilchen im Überzugsmittelfilm.

Über die Teilchengröße der Polymermikroteilchen kann die Oberfläche beeinflusst werden. Werden Polymermikroteilchen mit einem Durchmesser kleiner 30 µm, insbesondere kleiner 20 µm eingesetzt, weisen die entsprechenden Überzüge glatte Oberflächen auf. Dabei beeinflussen kleine Teilchen auch das Fließverhalten der Überzugsmittel. Werden größere Teilchendurchmesser eingesetzt, z. B. bis zu 100 µm, weist die Oberfläche eine Struktur auf. Durch die hohe innere Vernetzungsdichte Schmelzen die Polymermikroteilchen nicht und bewirken so eine Oberflächenstruktur. Bei enger Korngrößenverteilung ergeben sich besonders gleichmäßige Oberflächen. Ebenso können gefärbte Polymermikroteilchen im Überzugsmittel eingesetzt werden. Sie geben dann besondere Farbeffekte. Insbesondere ist es möglich, durch Verwendung von verschiedenen Pulvern, die gegebenenfalls unterschiedlich eingefärbt sind, besondere optische Effekte in dem Überzugsmittel zu erzeugen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Überzugsmittel sind besonders witterungsstabil. Sie weisen eine gute Beständigkeit gegen Feuchtraumbelastung auf und verlieren dabei nicht die Oberflächenstruktur sowie die Haftung zum Untergrund. Ebenso werden durch die erfindungsgemäßen Überzüge besonders Oberflächen erhalten, die gegen abrasive Beanspruchung stabil sind. Werden farbige Polymermikropulver eingesetzt, sind die Farben besonders gegen Migration stabil. Die Oberflächenstruktur kann einen besonderen Effekt, das sogenannte soft feeling hervorrufen. Dieser ist von der Anzahl der Polymermikroteilchen abhängig.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die durch das erfindungsgemäße Verfahren beschichteten Substrate einer weiteren Bedruckung unterzogen. Es hat sich gezeigt, daß die eingebrannten Filme besonders günstig mittels des Transferdruckverfahrens bedruckt werden können. Die Substrate werden daher zunächst mit den erfindungsgemäßen Überzugsmitteln beschichtet und diese danach eingebrannt. Dabei ist es möglich, farblose Basisschichten zu erzeugen oder es werden homogen gefärbte Überzüge erhalten. Ebenso können die Oberflächen glatt sein oder es werden strukturierte Oberflächen erhalten. Auf diese Überzüge können danach mittels Transferdruckverfahren verschiedene Druckfarben übertragen werden. Beispielsweise sind solche Transferdruckverfahren in der DE-A-29 40 370 beschrieben. Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Pulver als vernetzte Polymermikroteilchen ist ein besonders gutes Aufziehen der Druckfarbe auf den Überzug zu beobachten. Die aufgedruckten Farben sind besonders gut in dem Überzug fixiert. Sie migrieren nicht weiter. Die

erfindungsgemäß bedruckten Überzüge weisen zusätzlich eine hohe Witterungsstabilität auf.

Gegebenenfalls ist es möglich, die erfindungsgemäß hergestellte Überzüge mit weiteren Überzügen zu beschichten, um Mehrschichtlackierungen zu erzeugen. Beispielsweise können Klarlacküberzüge aufgebracht werden. Diese können auf Basis organischer Lösungsmittel, auf Wasserbasis oder als Pulverlack aufgebracht werden. Durch die Herstellung einer Mehrschichtlackierung kann die Witterungsstabilität weiter erhöht werden. Ebenso können besondere Eigenschaften, z. B. Chemikalienbeständigkeit, Oberflächenhärte, beeinflußt werden.

Die erfindungsgemäß beschichteten Substrate können in der allgemeinen Industrie, zur Verwendung in der Automobilindustrie und in der kunststoffverarbeitenden Industrie eingesetzt werden.

In den folgenden Beispielen beziehen sich Teile und Prozentangaben auf das Gewicht.

Die Applikation der Überzugsmittel erfolgt auf einer Coil Coating Anlage auf Stahlblech. Danach wird das Überzugsmittel bei 200–250°C Objekttemperatur eingebrannt.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

##### Strukturierter Klarlack

34 Teile eines Acrylatharzes (Molmasse 10 000, 60% Festkörper, OH-Zahl 140) werden mit 33 Teilen eines Umsetzungsproduktes aus 1 Mol Isophorondiisocyanat und 2 Mol Caprolactam (60% Festkörper in Methoxypropanol) gemischt und dazu 8 Teile eines Pulvers auf Basis von Polymethylmethacrylat (Teilchengröße 50 µm) und 1 g Dibutylzinndilaurat, sowie 9 g Butyldiglykolacetat, 10 Teile Solvesso 100, sowie 5 Teile Solvesso 200 gemischt. Die Mischung wird gründlich homogenisiert. Gegebenenfalls kann der Lack noch vor der Applikation in seiner Viskosität mit Lösungsmittel eingestellt werden.

Es entsteht ein Klarlack, der eine Oberflächenstruktur aufweist.

Solvesso 100 und 200 sind Gemische aromatischer Kohlenwasserstoffe mit verschiedenen Siedebereichen.

##### Beispiel 2

##### Weißer Lack matt

35 Teile des Bindemittels aus Beispiel 1, 30 Teile Titandioxid, 5 Teile eines handelsüblichen Melaminharzes sowie 0,3 Teile Dibutylzinndilaurat werden gemischt und dazu 15 Teile Ethylethoxypropionat, 9 Teile eines vernetzten Polymethylmethacrylat-Pulvers (PMMA) (50 µm Teilchengröße) und 5,7 Teile Butyldiglykolacetat homogenisiert. Es entsteht ein weißer Lack, der nach Applikation eine starke Oberflächenstruktur aufweist. Der Lack zeigt eine gute Stabilität gegen Abrasion.

Die beiden Beispiele können im Transferdruckverfahren bedruckt werden und weisen dann eine besonders feste Verbindung zwischen Druckfarbe und Lackschicht auf.

##### Beispiel 3

##### Weißer Lack, matt

35 Teile eines gesättigten Polyesters (Molmasse ca. 4000, OH-Zahl ca. 80, 60% Festkörper), 30 Teile Titandioxid, 5 Teile eines handelsüblichen Melaminharzes, sowie 0,3 Teile amin blockierte p-Toluolsulfosäure werden gemischt und dazu 15 Teile Ethylethoxypropionat, 9 Teile PMMA-Pulver (20 µm Teilchengröße) und 5,7 Teile Solvesso 200 homogenisiert.

Nach Applikation entsteht eine leichte matte Oberfläche. Sie weist eine erhöhte Stabilität gegen abrasive Kräfte auf.

##### Beispiel 4

##### Schwarzer Lack matt

52,5 Teile eines gesättigten Polyesters (Molmasse ca. 4000, OH-Zahl ca. 80, 60% Festkörper in Butylglykol-Solvesso 150), 1,5 Teile Ruß, 7,5 Teile eines handelsüblichen Melaminharzes, sowie 0,3 Teile amin geblockte p-Toluolsulfosäure werden gemischt. Dazu werden 15 Teile PMMA-Pulver (50 µm), sowie 5 Teile PMMA-Pulver (20 µm) zugegeben, sowie 15 Teile Solvesso 100 und 3,2 Teile Ethylethoxypropionat. Nach dem Homogenisieren entsteht ein applikationsfertiger Lack.

Der Überzug weist nach der Applikation eine strukturierte Oberfläche auf.

##### Beispiel 5

##### Gefärbter Lack, glatt

35 Teile des Bindemittels aus Beispiel 1, 30 Teile Titandioxid, 5 Teile eines handelsüblichen Melaminharzes sowie 0,3 Teile Dibutylzinndilaurat werden gemischt und dazu 15 Teile Ethylethoxypropionat, 9 Teile quervernetzte Polystyrolpulver (8 µm Teilchengröße) und 5,7 Teile Butyldiglykolacetat homogenisiert.

Es entsteht ein weißer Lack, der nach Applikation eine glatte Oberfläche mit geringer Struktur aufweist.

##### Vergleichsversuch 6

Es wird ein Lack nach Beispiel 3 hergestellt, mit der Maßgabe, daß kein PMMA-Pulver sondern 9 Teile eines handelsüblichen Polyamidpulvers eingesetzt werden.

Die Oberfläche ist nach dem Vernetzen glatt. Ein Vergleich der Stabilität gegen abrasive Beanspruchung zeigt ein deutlich schlechteres Ergebnis.

Die entstehenden Überzüge weisen je nach Teilchengröße eine glatte, eine matte bzw. eine stark strukturierte Oberfläche auf. Sie weisen einen soft-feel Effekt auf. Die Substrate können im Transferdruckverfahren bedruckt werden. Dabei ziehen die Druckfarben besonders gut auf das Überzugsmittel auf. Es entstehen dann besonders witterungsstabile bedruckte Oberflächen, die gegebenenfalls optische Struktureffekte aufweisen. Die Überzugsmittel weisen eine gute Stabilität gegen abrasive Beanspruchung auf.

##### Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung bandförmiger Substrate im Coil Coating Verfahren durch Auftrag eines Überzugsmittels auf der Basis organischer Lösemittel, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Überzugsmittel verwendet, das enthält: 10 bis 55 Gew.-% eines oder mehrerer hydroxyfunktioneller Bindemittel, mit einem Zahlenmittel

der Molmasse von 1000 bis 100 000 und einer Hydroxylzahl von 20 bis 200,  
 1 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzer auf der Basis von Aminoplastharzen und/oder blockierten Polyisocyanaten, 5  
 1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer hochvernetzter Polymerpulver auf der Basis von einem oder mehreren olefinisch ungesättigten Monomeren oder vernetzter Polyesterpulver, mit Teilchengrößen von 0,1 bis 100 µm, einer Glasübergangstemperatur, die über der Zersetzungstemperatur der Polymerpulver liegt, einem Vernetzungsgrad von 5 bis 50% und einer Quellung von weniger als 30 Gew.-% Gewichtszunahme, gemessen bei Temperaturen bis zu 50°C nach 24 Stunden in Xylol 10 oder Butylacetat, sowie 15  
 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Pigmente und/oder Füllstoffe,  
 sowie Lösemittel und lackübliche Additive.  
 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als hochvernetztes Polymerpulver Homopolymere oder Copolymere von Estern der Methacrylsäure oder Acrylsäure verwendet. 20  
 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren auf Styrol, Vinyl, Toluol, Acrylnitril und/oder Acrylamiden als Comonomere basieren. 25  
 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerpulver vernetztes Polystyrol verwendet wird. 30  
 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die hochvernetzten Polymerpulver reaktive Gruppen aufweisen, die mit den Bindemitteln und/oder Vernetzern der Überzugsmittel reagieren können. 35  
 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerpulver Pigmente oder Farbstoffe enthalten.  
 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Gemische von Polymerpulvern unterschiedlicher Teilchengröße eingesetzt werden. 40  
 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die erhaltenen Überzüge anschließend im Transferdruckverfahren bedruckt. 45  
 9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine weitere Beschichtung aufgetragen wird.

50

55

60

65